

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-270160

(43)Date of publication of application : 20.09.2002

(51)Int.Cl.

H01M 4/02

H01M 4/38

H01M 4/48

H01M 4/58

H01M 10/40

(21)Application number : 2001-073060

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 14.03.2001

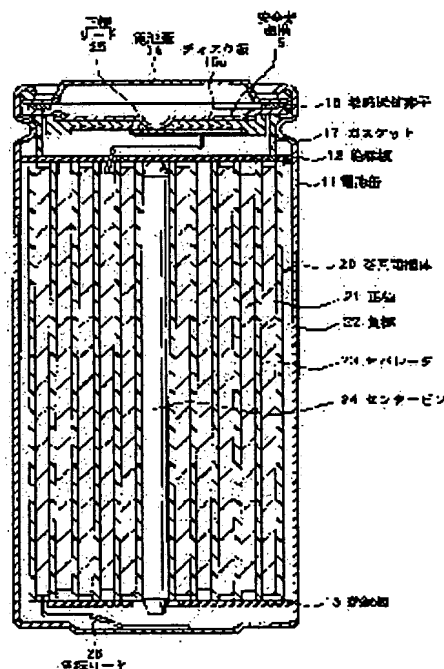
(72)Inventor : AKASHI HIROYUKI  
SHIBAMOTO GORO  
ADACHI MOMOE  
FUJITA SHIGERU

## (54) NEGATIVE ELECTRODE AND BATTERY USING THE SAME

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a negative electrode and a battery optimizing the specific surface area of a negative electrode material capable of storing/desorbing lithium, and improving a property.

**SOLUTION:** A wound electrode element 20 wherein a strip-shaped positive electrode 21 and a negative electrode 22 are wound through a separator 23 is provided. The separator 23 is impregnated with an electrolytic solution. The negative electrode 22 includes the negative electrode material capable of storing/ desorbing lithium, and on the negative electrode 22, lithium metal is deposited halfway through charging. Namely, the capacity of the negative electrode 22 is expressed by the sum of capacitive component due to storing/desorbing of lithium and capacitive component due to depositing/fusing of lithium metal. The specific surface area of the negative electrode material capable of storing/ desorbing lithium is not more than 5.0 m<sup>2</sup>/g. Therefore, a contact area between the negative electrode material and the electrolytic solution can be made to have a suitable size, and abrupt deterioration in energy density can be suppressed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-270160

(P2002-270160A)

(43) 公開日 平成14年9月20日 (2002.9.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード\* (参考)

H 0 1 M 4/02

H 0 1 M 4/02

D 5 H 0 2 9

4/38

4/38

Z 5 H 0 5 0

4/48

4/48

4/58

4/58

10/40

10/40

Z

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2001-73060 (P2001-73060)

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号

(22) 出願日 平成13年3月14日 (2001.3.14)

(72) 発明者 明石 寛之

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ

ー株式会社内

(72) 発明者 柴本 悟郎

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番 35 号 ソニ

ー株式会社内

(74) 代理人 100098785

弁理士 藤島 洋一郎

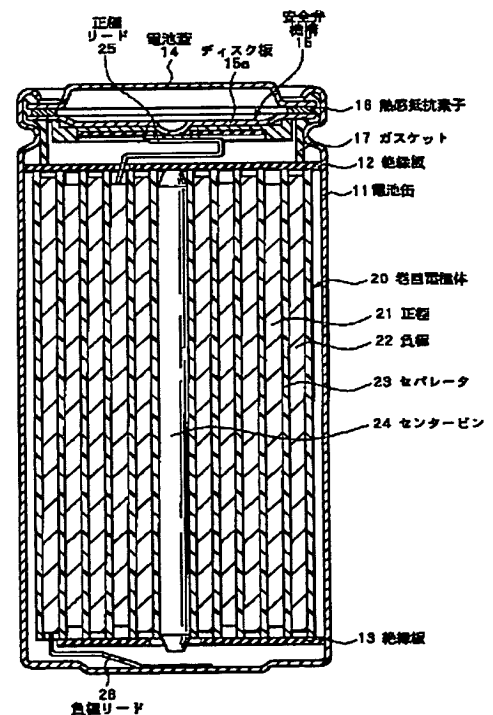
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 負極およびそれを用いた電池

(57) 【要約】

【課題】 リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料の比表面積を最適化し、特性を向上させることができる負極および電池を提供する。

【解決手段】 帯状の正極 2 1 と負極 2 2 とがセパレータ 2 3 を介して巻回された巻回電極体 2 0 を備える。セパレータ 2 3 には電解液が含浸されている。負極 2 2 はリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料を含み、負極 2 2 には充電の途中においてリチウム金属が析出するようになっている。すなわち、負極 2 2 の容量はリチウムの吸蔵・離脱による容量成分とリチウム金属の析出・溶解による容量成分との和により表される。リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の比表面積は  $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$  以下となっている。これにより負極材料と電解液との接触面積を適正な大きさとすることができ、エネルギー密度の急激な劣化を抑制することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、

容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、

前記負極材料の比表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする負極。

【請求項2】 前記負極材料として、炭素材料を含むことを特徴とする請求項1記載の負極。

【請求項3】 前記負極材料として、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項2記載の負極。

【請求項4】 前記負極材料として、黒鉛を含むことを特徴とする請求項3記載の負極。

【請求項5】 前記負極材料として、前記軽金属と合金または化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金、および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1記載の負極。

【請求項6】 前記負極材料として、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項5記載の負極。

【請求項7】 前記軽金属はリチウムを含むことを特徴とする請求項1記載の負極。

【請求項8】 正極および負極と共に電解質を備えた電池であって、

前記負極は、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、

前記負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、

前記負極材料の比表面積は $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下であることを特徴とする電池。

【請求項9】 前記負極は、炭素材料を含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項10】 前記負極は、黒鉛、易黒鉛化性炭素および難黒鉛化性炭素からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項9記載の電池。

【請求項11】 前記負極は、黒鉛を含むことを特徴とする請求項10記載の電池。

【請求項12】 前記負極は、前記軽金属と合金または化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金、および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むこと

を特徴とする請求項8記載の電池。

【請求項13】 前記負極は、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、カドミウム(Cd)、マグネシウム(Mg)、ホウ素(B)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)の単体、合金および化合物からなる群のうちの少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項12記載の電池。

【請求項14】 前記軽金属はリチウムを含むことを特徴とする請求項8記載の電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含む負極およびそれを用いた電池に係り、特に、容量が軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表される負極およびそれを用いた電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、カメラ一体型VTR(ビデオテープレコーダ)、携帯電話あるいはラップトップコンピュータに代表されるポータブル電子機器が広く普及し、それらの小型化、軽量化および長時間連続駆動が強く求められている。それに伴い、それらのポータブル電源として、二次電池の高容量化および高エネルギー密度化の要求が高まっている。

【0003】高エネルギー密度を得ることができる二次電池としては、例えば、負極に炭素材料などのリチウム(Li)を吸蔵および離脱することが可能な材料を用いたリチウムイオン二次電池や、あるいは負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池がある。特に、リチウム二次電池は、リチウム金属の理論電気化学当量が $2054\text{ mAh/cm}^3$ と大きく、リチウムイオン二次電池で用いられる黒鉛材料の2.5倍にも相当するので、リチウムイオン二次電池を上回る高いエネルギー密度を得られるものと期待されている。これまでも、多くの研究者等によりリチウム二次電池の実用化に関する研究開発がなされてきた(例えば、Lithium Batteries, Jean-Paul Gabano編, Academic Press(1983))。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウム二次電池は、充放電を繰り返した際の放電容量の劣化が大きく、実用化が難しいという問題があった。この容量劣化は、リチウム二次電池が負極においてリチウム金属の析出・溶解反応を利用していることに基づいており、充放電に伴い、正負極間で移動するリチウムイオンに対応して負極の体積が容量分だけ大きく増減するの

で、負極の体積が大きく変化し、リチウム金属結晶の溶解反応および再結晶化反応が可逆的に進みづらくなってしまうことによるものである。しかも、負極の体積変化は高エネルギー密度を実現しようとするほど大きくなり、容量劣化もいっそう著しくなる。

【0005】そこで本発明者等は、負極の容量がリチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウムの析出・溶解による容量成分との和により表される二次電池を新たに開発した。これは、負極にリチウムを吸蔵および離脱することが可能な炭素材料を用い、充電の途中において炭素材料の表面にリチウムを析出させるようにしたものである。この二次電池によれば、高エネルギー密度を達成しつつ、充放電サイクル特性を向上させることが期待できる。しかし、この二次電池を実用化するには、さらなる特性の向上を図る必要がある。特に、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料の比表面積は電池特性に大きな影響を与える重要な要件の1つであり、その最適化を図らないと、エネルギー密度が著しく低下してしまったり、あるいは一定期間保存後における容量維持率が著しく低下してしまう虞がある。

【0006】本発明はかかる問題点に鑑みてなされたもので、その目的は、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料の比表面積を最適化し、特性を向上させることができる負極およびそれを用いた電池を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明による負極は、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、容量が、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、負極材料の比表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

【0008】本発明による電池は、正極および負極と共に電解質を備えたものであって、負極は、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料を含み、負極の容量は、軽金属の吸蔵および離脱による容量成分と、軽金属の析出および溶解による容量成分との和により表され、負極材料の比表面積は $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下のものである。

【0009】本発明による負極では、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料の比表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とされているので、容量の低下が抑制される。

【0010】本発明による電池では、本発明の負極を用いているので、負極材料と電解質との接触面積が大きくなり過ぎず、エネルギー密度の低下が抑制される。

【0011】

【発明の実施の形態】以下、本発明の一実施の形態について図面を参照して詳細に説明する。

【0012】図1は本発明の一実施の形態に係る二次電

池の断面構造を表すものである。この二次電池は、いわゆるジェリーロール型といわれるものであり、ほぼ中空円柱状の電池缶11の内部に、帯状の正極21と負極22とがセパレータ23を介して巻回された巻回電極体20を有している。電池缶11は、例えばニッケルのめっきがされた鉄により構成されており、一端部が閉鎖され他端部が開放されている。電池缶11の内部には、巻回電極体20を挟むように巻回周面に対して垂直に一对の絶縁板12、13がそれぞれ配置されている。

【0013】電池缶11の開放端部には、電池蓋14と、この電池蓋14の内側に設けられた安全弁機構15および熱感抵抗素子(Positive Temperature Coefficient; PTC素子)16とが、ガスケット17を介してかめられることにより取り付けられており、電池缶11の内部は密閉されている。電池蓋14は、例えば、電池缶11と同様の材料により構成されている。安全弁機構15は、熱感抵抗素子16を介して電池蓋14と電氣的に接続されており、内部短絡あるいは外部からの加熱などにより電池の内圧が一定以上となった場合にディスク板15aが反転して電池蓋14と巻回電極体20との電氣的接続を切断するようになっている。熱感抵抗素子16は、温度が上昇すると抵抗値の増大により電流を制限し、大電流による異常な発熱を防止するものであり、例えば、チタン酸バリウム系半導体セラミックスにより構成されている。ガスケット17は、例えば、絶縁材料により構成されており、表面にはアスファルトが塗布されている。

【0014】巻回電極体20は、例えば、センターピン24を中心に巻回されている。巻回電極体20の正極21にはアルミニウムなどよりなる正極リード25が接続されており、負極22にはニッケルなどよりなる負極リード26が接続されている。正極リード25は安全弁機構15に溶接されることにより電池蓋14と電氣的に接続されており、負極リード26は電池缶11に溶接され電氣的に接続されている。

【0015】図2は図1に示した巻回電極体20の一部を拡大して表すものである。正極21は、例えば、対向する一对の面を有する正極集電体21aの両面に正極合剤層21bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、正極集電体21aの片面のみに正極合剤層21bを設けるようにしてもよい。正極集電体21aは、例えば、厚みが $5\text{ }\mu\text{m}$ ～ $50\text{ }\mu\text{m}$ 程度であり、アルミニウム箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。正極合剤層21bは、例えば、厚みが $80\text{ }\mu\text{m}$ ～ $250\text{ }\mu\text{m}$ であり、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な正極材料を含んで構成されている。なお、正極合剤層21bの厚みは、正極合剤層21bが正極集電体21aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

【0016】リチウムを吸蔵および離脱することが可能

な正極材料としては、例えば、リチウム酸化物、リチウム硫化物あるいはリチウムを含む層間化合物などのリチウム含有化合物が適当であり、これらの2種以上を混合して用いてもよい。特に、エネルギー密度を高くするには、一般式  $Li_x MO_2$  で表されるリチウム複合酸化物あるいはリチウムを含んだ層間化合物が好ましい。なお、Mは1種類以上の遷移金属が好ましく、具体的には、コバルト (Co)、ニッケル (Ni)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe)、アルミニウム (Al)、バナジウム (V) およびチタン (Ti) のうちの少なくとも1種が好ましい。xは、電池の充放電状態によって異なり、通常、 $0.05 \leq x \leq 1.10$  の範囲内の値である。また、他にも、スピネル型結晶構造を有する  $LiMn_2O_4$ 、あるいはオリビン型結晶構造を有する  $LiFePO_4$  なども高いエネルギー密度を得ることができるので好ましい。

【0017】なお、このような正極材料は、例えば、リチウムの炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物と、遷移金属の炭酸塩、硝酸塩、酸化物あるいは水酸化物とを所望の組成になるように混合し、粉碎した後、酸素雰囲気中において  $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$  の範囲内の温度で焼成することにより調製される。

【0018】正極合剤層21bは、また、例えば導電剤を含んでおり、必要に応じて更に結着剤を含んでいてもよい。導電剤としては、例えば、黒鉛、カーボンブラックあるいはケッチェンブラックなどの炭素材料があげられ、そのうちの1種または2種以上が混合して用いられる。また、炭素材料の他にも、導電性を有する材料であれば金属材料あるいは導電性高分子材料などを用いるようにしてもよい。結着剤としては、例えば、スチレンブタジエン系ゴム、フッ素系ゴムあるいはエチレンプロピレンジエンゴムなどの合成ゴム、またはポリビニリデンフルオロライドなどの高分子材料が挙げられ、そのうちの1種または2種以上を混合して用いられる。例えば、図1に示したように正極21および負極22が巻回されている場合には、結着剤として柔軟性に富むスチレンブタジエン系ゴムあるいはフッ素系ゴムなどを用いることが好ましい。

【0019】負極22は、例えば、対向する一対の面を有する負極集電体22aの両面に負極合剤層22bが設けられた構造を有している。なお、図示はしないが、負極集電体22aの片面のみに負極合剤層22bを設けるようにしてもよい。負極集電体22aは、良好な電気化学的安定性、電気伝導性および機械的強度を有する銅箔、ニッケル箔あるいはステンレス箔などの金属箔により構成されている。特に、銅箔は高い電気伝導性を有するので最も好ましい。負極集電体22aの厚みは、例えば、 $6\mu\text{m} \sim 40\mu\text{m}$  程度であることが好ましい。 $6\mu\text{m}$  よりも薄いと機械的強度が低下し、製造工程において負極集電体22aが断裂しやすく、生産効率が低下して

しまうからであり、 $40\mu\text{m}$  よりも厚いと電池内における負極集電体22aの体積比が必要以上に大きくなり、エネルギー密度を高くすることが難しくなるからである。

【0020】負極合剤層22bは、軽金属であるリチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料のいずれか1種または2種以上を含んで構成されており、必要に応じて、例えば正極合剤層21bと同様の結着剤を含んでいてもよい。負極合剤層22bの厚みは、例えば、 $80\mu\text{m} \sim 250\mu\text{m}$  である。この厚みは、負極合剤層22bが負極集電体22aの両面に設けられている場合には、その合計の厚みである。

【0021】なお、本明細書において軽金属の吸蔵・離脱というのは、軽金属イオンがそのイオン性を失うことなく電気化学的に吸蔵・離脱されることを言う。これは、吸蔵された軽金属が完全なイオン状態で存在する場合のみならず、完全なイオン状態とは言えない状態で存在する場合も含む。これらに該当する場合としては、例えば、黒鉛に対する軽金属イオンの電気化学的なインターカレーション反応による吸蔵が挙げられる。また、金属間化合物あるいは合金の形成による軽金属の吸蔵も挙げることができる。

【0022】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、例えば、黒鉛、難黒鉛化性炭素あるいは易黒鉛化性炭素などの炭素材料が挙げられる。これら炭素材料は、充放電時に生じる結晶構造の変化が非常に少なく、高い充放電容量を得ることができると共に、良好な充放電サイクル特性を得ることができるので好ましい。特に黒鉛は、電気化学当量が大きく、高いエネルギー密度を得ることができ好ましい。

【0023】黒鉛としては、例えば、真密度が  $2.10\text{g}/\text{cm}^3$  以上のものが好ましく、 $2.18\text{g}/\text{cm}^3$  以上のものであればより好ましい。なお、このような真密度を得るには、(002)面のC軸結晶子厚みが  $14.0\text{nm}$  以上であることが必要である。また、(002)面の面間隔は  $0.340\text{nm}$  未満であることが好ましく、 $0.335\text{nm}$  以上  $0.337\text{nm}$  以下の範囲内であればより好ましい。

【0024】黒鉛は、天然黒鉛でも人造黒鉛でもよい。人造黒鉛であれば、例えば、有機材料を炭化して高温熱処理を行い、粉碎・分級することにより得られる。高温熱処理は、例えば、必要に応じて窒素 ( $N_2$ ) などの不活性ガス気流中において  $300^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$  で炭化し、毎分  $1^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$  の速度で  $900^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$  まで昇温してこの温度を0時間～30時間程度保持し仮焼すると共に、 $2000^\circ\text{C}$  以上、好ましくは  $2500^\circ\text{C}$  以上に加熱し、この温度を適宜の時間保持することにより行う。

【0025】出発原料となる有機材料としては、石炭あるいはピッチを用いることができる。ピッチには、例え

ば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、アスファルトなどを蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出、化学重縮合することにより得られるもの、木材還流時に生成されるもの、ポリ塩化ビニル樹脂、ポリビニルアセテート、ポリビニルブチラートまたは3, 5-ジメチルフェノール樹脂がある。これらの石炭あるいはピッチは、炭化の途中最高400℃程度において液体として存在し、その温度で保持されることで芳香環同士が縮合・多環化し、積層配向した状態となり、そののち約500℃以上で固体の炭素前駆体、すなわちセミコークスとなる（液相炭素化過程）。

【0026】有機材料としては、また、ナフタレン、フェナントレン、アントラセン、トリフェニレン、ピレン、ペリレン、ペンタフェン、ペンタセンなどの縮合多環炭化水素化合物あるいはその誘導体（例えば、上述した化合物のカルボン酸、カルボン酸無水物、カルボン酸イミド）、またはそれらの混合物を用いることができる。更に、アセナフチレン、インドール、イソインドール、キノリン、イソキノリン、キノキサリン、フタラジン、カルバゾール、アクリジン、フェナジン、フェナントリジンなどの縮合複素環化合物あるいはその誘導体、またはそれらの混合物を用いることもできる。

【0027】なお、粉碎は、炭化、仮焼の前後、あるいは黒鉛化前の昇温過程の間のいずれで行ってもよい。これらの場合には、最終的に粉末状態で黒鉛化のための熱処理が行われる。但し、嵩密度および破壊強度の高い黒鉛粉末を得るには、原料を成型したのち熱処理を行い、得られた黒鉛化成型体を粉碎・分級することが好ましい。

【0028】例えば、黒鉛化成型体を作製する場合には、フィラーとなるコークスと、成型剤あるいは焼結剤となるバインダーピッチとを混合して成型したのち、この成型体を1000℃以下の低温で熱処理する焼成工程と、焼成体に溶融させたバインダーピッチを含浸させるピッチ含浸工程とを数回繰り返してから、高温で熱処理する。含浸させたバインダーピッチは、以上の熱処理過程で炭化し、黒鉛化される。ちなみに、この場合には、フィラー（コークス）とバインダーピッチとを原料にしているので多結晶体として黒鉛化し、また原料に含まれる硫黄や窒素が熱処理時にガスとなって発生することから、その通り路に微小な空孔が形成される。よって、この空孔により、リチウムの吸蔵・離脱反応が進行し易くなると共に、工業的に処理効率が低いという利点もある。なお、成型体の原料としては、それ自身に成型性、焼結性を有するフィラーを用いても良い。この場合には、バインダーピッチの使用は不要である。

【0029】難黒鉛化性炭素としては、（002）面の面間隔が0.37nm以上、真密度が1.70g/cm<sup>3</sup>

未満であると共に、空気中での示差熱分析（differen

tial thermal analysis ; DTA) において700℃以上に発熱ピークを示さないものが好ましい。

【0030】このような難黒鉛化性炭素は、例えば、有機材料を1200℃程度で熱処理し、粉碎・分級することにより得られる。熱処理は、例えば、必要に応じて300℃～700℃で炭化した（固相炭素化過程）のち、毎分1℃～100℃の速度で900℃～1300℃まで昇温し、この温度を0～30時間程度保持することにより行う。粉碎は、炭化の前後、あるいは昇温過程の間で行ってもよい。

【0031】出発原料となる有機材料としては、例えば、フルフリルアルコールあるいはフルフラールの重合体、共重合体、またはこれらの高分子と他の樹脂との共重合体であるフラン樹脂を用いることができる。また、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ハロゲン化ビニル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセチレンあるいはポリパラフェニレンなどの共役系樹脂、セルロースあるいはその誘導体、コーヒー豆類、竹類、キトサンを含む甲殻類、バクテリアを利用したバイオセルロース類を用いることもできる。更に、水素原子（H）と炭素原子（C）との原子数比H/Cが例えば0.6～0.8である石油ピッチに酸素（O）を含む官能基を導入（いわゆる酸素架橋）させた化合物を用いることもできる。

【0032】この化合物における酸素の含有率は3%以上であることが好ましく、5%以上であればより好ましい（特開平3-252053号公報参照）。酸素の含有率は炭素材料の結晶構造に影響を与え、これ以上の含有率において難黒鉛化性炭素の物性を高めることができ、負極22の容量を向上させることができるからである。ちなみに、石油ピッチは、例えば、コールタール、エチレンボトム油あるいは原油などを高温で熱分解することにより得られるタール類、またはアスファルトなどを、蒸留（真空蒸留、常圧蒸留あるいはスチーム蒸留）、熱重縮合、抽出あるいは化学重縮合することにより得られる。また、酸化架橋形成方法としては、例えば、硝酸、硫酸、次亜塩素酸あるいはこれらの混酸などの水溶液と石油ピッチとを反応させる湿式法、空気あるいは酸素などの酸化性ガスと石油ピッチとを反応させる乾式法、または硫黄、硝酸アンモニウム、過硫酸アンモニウム、塩化第二鉄などの固体試薬と石油ピッチとを反応させる方法を用いることができる。

【0033】なお、出発原料となる有機材料はこれらに限定されず、酸素架橋処理などにより固相炭化過程を経て難黒鉛化性炭素となり得る有機材料であれば、他の有機材料でもよい。

【0034】難黒鉛化性炭素としては、上述した有機材料を出発原料として製造されるものの他、特開平3-137010号公報に記載されているリン（P）と酸素と炭素とを主成分とする化合物も、上述した物性パラメー

タを示すので好ましい。

【0035】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、また、リチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属あるいは半導体、またはこれらの合金あるいは化合物が挙げられる。これらは高いエネルギー密度を得ることができるので好ましく、特に、炭素材料と共に用いるようにすれば、高エネルギー密度を得ることができると共に、優れたサイクル特性を得ることができるのでより好ましい。

【0036】このような金属あるいは半導体としては、例えば、スズ(Sn)、鉛(Pb)、アルミニウム(Al)、インジウム(In)、ケイ素(Si)、亜鉛(Zn)、アンチモン(Sb)、ビスマス(Bi)、ガリウム(Ga)、ゲルマニウム(Ge)、ヒ素(As)、銀(Ag)、ハフニウム(Hf)、ジルコニウム(Zr)およびイットリウム(Y)が挙げられる。これらの合金あるいは化合物としては、例えば、化学式 $Ma_s Mb_t Li_v$ 、あるいは化学式 $Ma_p Mc_q Mdr$ で表されるものが挙げられる。これら化学式において、Maはリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、MbはリチウムおよびMa以外の金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表し、Mcは非金属元素の少なくとも1種を表し、MdはMa以外の金属元素および半導体元素のうちの少なくとも1種を表す。また、s、t、u、p、qおよびrの値はそれぞれ $s > 0$ 、 $t \geq 0$ 、 $u \geq 0$ 、 $p > 0$ 、 $q > 0$ 、 $r \geq 0$ である。

【0037】中でも、4B族の金属元素あるいは半導体元素、またはそれらの合金あるいは化合物が好ましく、特に好ましいのはケイ素あるいはスズ、またはそれらの合金あるいは化合物である。これらは結晶質のものでもアモルファスのものでもよい。

【0038】このような合金あるいは化合物について具体的に例を挙げれば、 $LiAl$ 、 $AlSb$ 、 $CuMgSb$ 、 $SiB_4$ 、 $SiB_6$ 、 $Mg_2Si$ 、 $Mg_2Sn$ 、 $Ni_2Si$ 、 $TiSi_2$ 、 $MoSi_2$ 、 $CoSi_2$ 、 $NiSi_2$ 、 $CaSi_2$ 、 $CrSi_2$ 、 $Cu_3Si$ 、 $FeSi_2$ 、 $MnSi_2$ 、 $NbSi_2$ 、 $TaSi_2$ 、 $VSi_2$ 、 $WSi_2$ 、 $ZnSi_2$ 、 $SiC$ 、 $Si_3N_4$ 、 $Si_2N_2O$ 、 $SiO_v$  ( $0 < v \leq 2$ )、 $SnO_w$  ( $0 < w \leq 2$ )、 $SnSiO_3$ 、 $LiSiO$ あるいは $LiSnO$ などがある。

【0039】リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料としては、更に、他の金属化合物あるいは高分子材料が挙げられる。他の金属化合物としては、酸化鉄、酸化ルテニウムあるいは酸化モリブデンなどの酸化物や、あるいは $LiN_3$ などが挙げられ、高分子材料としてはポリアセチレン、ポリアニリンあるいはポリピロールなどが挙げられる。

【0040】これらリチウムを吸蔵および離脱すること

が可能な負極材料の比表面積は、 $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下である。比表面積が $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも大きいと、負極材料と後述する電解液との接触面積が大きくなり過ぎ、その結果としてエネルギー密度の劣化現象が急激に進んでしまうからである。すなわち、本実施の形態では、負極材料の比表面積を $5.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以下とすることにより、エネルギー密度の劣化を最小限に抑制することができるようになっている。負極材料の比表面積は、例えば、汎用の気相方法により簡便かつ精度良く測定することができる。

【0041】また、この二次電池では、充電の過程において、開回路電圧(すなわち電池電圧)が過充電電圧よりも低い時点で負極22にリチウム金属が析出し始めるようになっている。つまり、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において負極22にリチウム金属が析出しており、負極22の容量は、リチウムの吸蔵・離脱による容量成分と、リチウム金属の析出・溶解による容量成分との和で表される。従って、この二次電池では、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料とリチウム金属との両方が負極活物質として機能し、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料はリチウム金属が析出する際の基材となっている。

【0042】なお、過充電電圧というのは、電池が過充電状態になった時の開回路電圧を指し、例えば、日本蓄電池工業会(電池工業会)の定めた指針の一つである

「リチウム二次電池安全性評価基準ガイドライン」(SBA G1101)に記載され定義される「完全充電」された電池の開回路電圧よりも高い電圧を指す。また換言すれば、各電池の公称容量を求める際に用いた充電方法、標準充電方法、もしくは推奨充電方法を用いて充電した後の開回路電圧よりも高い電圧を指す。具体的には、この二次電池では、例えば開回路電圧が4.2Vの時に完全充電となり、開回路電圧が0V以上4.2V以下の範囲内の一部においてリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出している。

【0043】これにより、この二次電池では、高いエネルギー密度を得ることができると共に、サイクル特性および急速充電特性を向上させることができるようになっている。これは、負極22にリチウム金属を析出させるという点では負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた従来のリチウム二次電池と同様であるが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウム金属を析出させるようにしたことにより、次のような利点が生じるためであると考えられる。

【0044】第1に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることが難しく、それがサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料は一般的に表面積が大きいので、この二次電池ではリチウム金属を均一に析出させることができることである。第2に、従来のリチウム二次



電池ではリチウム金属の析出・溶出に伴う体積変化が大きく、それもサイクル特性を劣化させる原因となっていたが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の粒子間の隙間にもリチウム金属が析出するので体積変化が少ないことである。第3に、従来のリチウム二次電池ではリチウム金属の析出・溶解量が多ければ多いほど上記の問題も大きくなるが、この二次電池ではリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料によるリチウムの吸蔵・離脱も充放電容量に寄与するので、電池容量が大きいわりにはリチウム金属の析出・溶解量が小さいことである。第4に、従来のリチウム二次電池では急速充電を行うとリチウム金属がより不均一に析出してしまうのでサイクル特性が更に劣化してしまうが、この二次電池では充電初期においてはリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料にリチウムが吸蔵されるので急速充電が可能となることである。

【0045】これらの利点をより効果的に得るためには、例えば、開回路電圧が過充電電圧になる前の最大電圧時において負極22に析出するリチウム金属の最大析出容量は、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力の0.05倍以上3.0倍以下であることが好ましい。リチウム金属の析出量が多過ぎると従来のリチウム二次電池と同様の問題が生じてしまい、少な過ぎると充放電容量を十分に大きくすることができないからである。また、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の放電容量能力は、150mAh/g以上であることが好ましい。リチウムの吸蔵・離脱能力が大きいほどリチウム金属の析出量は相対的に少なくなるからである。なお、負極材料の充電容量能力は、例えば、リチウム金属を対極として、この負極材料を負極活物質とした負極について電位が0Vになるまで定電流・定電圧法で充電した時の電気量から求められる。負極材料の放電容量能力は、例えば、これに引き続き、定電流法で10時間以上かけて負極の電位が2.5Vとなるまで放電した時の電気量から求められる。

【0046】セパレータ23は、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレンあるいはポリエチレンなどの合成樹脂製の多孔質膜、またはセラミック製の多孔質膜により構成されており、これら2種以上の多孔質膜を積層した構造とされていてもよい。中でも、ポリオレフィン製の多孔質膜はショート防止効果に優れ、かつシャットダウン効果による電池の安全性向上を図ることができるので好ましい。特に、ポリエチレンは、100℃以上160℃以下の範囲内においてシャットダウン効果を得ることができ、かつ電気化学的安定性にも優れているので、セパレータ23を構成する材料として好ましい。また、ポリプロピレンも好ましく、他にも化学的安定性を備えた樹脂であればポリエチレンあるいはポリプロピレンと共重合させたり、またはブレンド化することで用いることができる。

【0047】このポリオレフィン製の多孔質膜は、例えば、熔融状態のポリオレフィン組成物に熔融状態で液状の低揮発性溶媒を混練し、均一なポリオレフィン組成物の高濃度溶液としたのち、これをダイスにより成型し、冷却してゲル状シートとし、延伸することにより得られる。

【0048】低揮発性溶媒としては、例えば、ノナン、デカン、デカリン、p-キシレン、ウンデカンあるいは流動パラフィンなどの低揮発性脂肪族または環式の炭化水素を用いることができる。ポリオレフィン組成物と低揮発性溶媒との配合割合は、両者の合計を100質量%として、ポリオレフィン組成物が10質量%以上80質量%以下、更には15質量%以上70質量%以下であることが好ましい。ポリオレフィン組成物が少なすぎると、成型時にダイス出口で膨潤あるいはネックインが大きくなり、シート成形が困難となるからである。一方、ポリオレフィン組成物が多すぎると、均一な溶液を調製することが難しいからである。

【0049】ポリオレフィン組成物の高濃度溶液をダイスにより成型する際には、シートダイスの場合、ギャップは例えば0.1mm以上5mm以下とすることが好ましい。また、押し出し温度は140℃以上250℃以下、押し出し速度は2cm/分以上30cm/分以下とすることが好ましい。

【0050】冷却は、少なくともゲル化温度以下まで行う。冷却方法としては、冷風、冷却水、その他の冷却媒体に直接接触させる方法、または冷媒で冷却したロールに接触させる方法などを用いることができる。なお、ダイスから押し出したポリオレフィン組成物の高濃度溶液は、冷却前あるいは冷却中に1以上10以下、好ましくは1以上5以下の引取比で引き取っても良い。引取比が大きすぎると、ネックインが大きくなり、また延伸する際に破断も起こしやすくなり、好ましくないからである。

【0051】ゲル状シートの延伸は、例えば、このゲル状シートを加熱し、テンター法、ロール法、圧延法あるいはこれらを組み合わせた方法により、二軸延伸で行うことが好ましい。その際、縦横同時延伸でも、逐次延伸のいずれでもよいが、特に、同時二次延伸が好ましい。延伸温度は、ポリオレフィン組成物の融点に10℃を加えた温度以下、更には結晶分散温度以上融点未満とすることが好ましい。延伸温度が高すぎると、樹脂の熔融により延伸による効果的な分子鎖配向ができず好ましくないからであり、延伸温度が低すぎると、樹脂の軟化が不十分となり、延伸の際に破膜しやすく、高倍率の延伸ができないからである。

【0052】なお、ゲル状シートを延伸したのち、延伸した膜を揮発溶剤で洗浄し、残留する低揮発性溶媒を除去することが好ましい。洗浄したのちは、延伸した膜を加熱あるいは送風により乾燥させ、洗浄溶媒を揮発させ

る。洗浄溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素などの塩素系炭化水素、三フッ化エタンなどのフッ化炭素、またはジエチルエーテル、ジオキサンなどのエーテル類のように易揮発性のものを用いる。洗浄溶剤は用いた低揮発性溶媒に応じて選択され、単独あるいは混合して用いられる。洗浄は、揮発性溶剤に浸漬して抽出する方法、揮発性溶剤を振り掛ける方法、あるいはこれらを組み合わせた方法により行うことができる。この洗浄は、延伸した膜中の残留低揮発性溶媒がポリオレフィン組成物100質量部に対して1質量部未満となるまで行う。

【0053】セパレータ23には、液状の電解質である電解液が含まれている。この電解液は、液状の溶媒、例えば有機溶剤などの非水溶媒と、この非水溶媒に溶解された電解質塩であるリチウム塩とを含んでいる。液状の非水溶媒というのは、例えば、非水化合物よりなり、25℃における固有粘度が10.0mPa・s以下のものを言う。このような非水溶媒としては、例えば、環状炭酸エステルあるいは鎖状炭酸エステルにより代表される物質の1種または2種以上を混合したものが好ましい。

【0054】具体的には、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、γ-ブチロラクトン、γ-バレロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキソラン、4-メチル-1,3-ジオキソラン、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、グルタロニトリル、アジポニトリル、メトキシアセトニトリル、3-メトキシプロピロニトリル、N,N-ジメチルフォルムアミド、N-メチルピロリジノン、N-メチルオキサゾリジノン、N,N'-ジメチルイミダゾリジノン、ニトロメタン、ニトロエタン、スルホラン、ジメチルスルフォキシド、燐酸トリメチルおよびこれらの化合物の水酸基の一部または全部をフッ素基に置換したものなどが挙げられる。特に、優れた充放電容量特性および充放電サイクル特性を実現するためには、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ビニレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネートの少なくとも1種を用いることが好ましい。

【0055】リチウム塩としては、例えば、LiAsF<sub>6</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiB(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>、LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、LiC(SO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、LiAlCl<sub>4</sub>、LiSiF<sub>6</sub>、LiClおよびLiBrなどが挙げられ、これらのうちのいずれか1種または2種以上が混合して用いられる。リチウム塩の

含有量(濃度)は溶媒に対して3.0mol/kg以下であることが好ましく、0.5mol/kg以上であればより好ましい。この範囲内において電解液のイオン伝導度を高くすることができるからである。

【0056】なお、電解液に代えて、ホスト高分子化合物に電解液を保持させたゲル状の電解質を用いてもよい。ゲル状の電解質は、イオン伝導度が室温で1mS/cm以上であるものであればよく、組成およびホスト高分子化合物の構造に特に限定はない。電解液(すなわち液状の溶媒および電解質塩)については上述のとおりである。ホスト高分子化合物としては、例えば、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリフッ化ビニリデンとポリヘキサフルオロプロピレンの共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコール、ポリメタクリル酸メチル、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、スチレン-ブタジエンゴム、ニトリル-ブタジエンゴム、ポリスチレンあるいはポリカーボネートが挙げられる。特に、電気化学的安定性の点からは、ポリアクリロニトリル、ポリフッ化ビニリデン、ポリヘキサフルオロプロピレンあるいはポリエチレンオキサイドの構造を持つ高分子化合物を用いることが望ましい。電解液に対するホスト高分子化合物の添加量は、両者の相溶性によっても異なるが、通常、電解液の5質量%~50質量%に相当するホスト高分子化合物を添加することが好ましい。

【0057】また、リチウム塩の含有量は、電解液と同様に、溶媒に対して3.0mol/kg以下であることが好ましく、0.5mol/kg以上であればより好ましい。但し、ここで溶媒というのは、液状の溶媒のみを意味するのではなく、電解質塩を解離させることができ、イオン伝導性を有するものを広く含む概念である。よって、ホスト高分子化合物にイオン伝導性を有するものを用いる場合には、そのホスト高分子化合物も溶媒に含まれる。

【0058】この二次電池は、例えば、次のようにして製造することができる。

【0059】まず、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な正極材料と、導電剤と、結着剤とを混合して正極合剤を調製し、この正極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の正極合剤スラリーとする。この正極合剤スラリーを正極集電体21aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、正極21を作製する。

【0060】次いで、例えば、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料と、結着剤とを混合して負極合剤を調製し、この負極合剤をN-メチル-2-ピロリドンなどの溶剤に分散してペースト状の負極合剤スラリーとする。

この負極合剤スラリーを負極集電体22aに塗布し溶剤を乾燥させたのち、ロールプレス機などにより圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、負極22を作製する。

【0061】続いて、正極集電体21aに正極リード25を溶接などにより取り付けると共に、負極集電体22aに負極リード26を溶接などにより取り付け。そののち、正極21と負極22とをセパレータ23を介して巻回し、正極リード25の先端部を安全弁機構15に溶接すると共に、負極リード26の先端部を電池缶11に溶接して、巻回した正極21および負極22を一对の絶縁板12、13で挟み電池缶11の内部に収納する。正極21および負極22を電池缶11の内部に収納したのち、電解質を電池缶11の内部に注入し、セパレータ23に含浸させる。そののち、電池缶11の開口端部に電池蓋14、安全弁機構15および熱感抵抗素子16をガasket17を介してかしめることにより固定する。これにより、図1に示した二次電池が形成される。

【0062】この二次電池は次のように作用する。

【0063】この二次電池では、充電を行うと、正極合剤層21bからリチウムイオンが離脱し、セパレータ23に含浸された電解液を介して、まず、負極合剤層22bに含まれるリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵される。更に充電を続けると、開回路電圧が過充電電圧よりも低い状態において、充電容量がリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の充電容量能力を超え、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の表面にリチウム金属が析出し始める。そののち、充電を終了するまで負極22にはリチウム金属が析出し続ける。これにより、負極合剤層22bの外観は、例えばリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として炭素材料を用いる場合、黒色から黄金色、更には白銀色へと変化する。

【0064】次いで、放電を行うと、まず、負極22に析出したリチウム金属がイオンとなって溶出し、セパレータ23に含浸された電解液を介して、正極合剤層21bに吸蔵される。更に放電を続けると、負極合剤層22b中のリチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料に吸蔵されたリチウムイオンが離脱し、電解液を介して正極合剤層21bに吸蔵される。よって、この二次電池では、従来のいわゆるリチウム二次電池およびリチウムイオン二次電池の両方の特性、すなわち高いエネルギー密度および良好な充放電サイクル特性が得られる。

【0065】特に本実施の形態では、負極合剤層22bにおいて、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料の比表面積が $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下となっているので、この負極材料と電解液との接触面積が大きくなり過ぎず、エネルギー密度の急激な劣化が抑制される。

【0066】このように、本実施の形態によれば、リチウムを吸蔵および離脱することが可能な負極材料の比表

面積を $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とするようにしたので、負極材料と電解液との接触面積を適正な大きさとする事ができ、エネルギー密度の急激な劣化を抑制することができる。よって、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、保存後のエネルギー密度劣化率を小さくすることができる。

【0067】

【実施例】更に、本発明の具体的な実施例について、図1および図2を参照して詳細に説明する。

【0068】（実施例1～8）まず、炭酸リチウム（ $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ）と炭酸コバルト（ $\text{CoCO}_3$ ）とを、 $\text{Li}_2\text{CO}_3:\text{CoCO}_3=0.5:1$ （モル比）の割合で混合し、空気中において $900^\circ\text{C}$ で5時間焼成して、リチウム・コバルト複合酸化物（ $\text{LiCoO}_2$ ）を得た。得られたリチウム・コバルト複合酸化物についてX線回折測定を行ったところ、JCPDSファイルに登録された $\text{LiCoO}_2$ のピークとよく一致していた。次いで、このリチウム・コバルト複合酸化物を粉碎してレーザ回折法で得られる累積50%粒径が $1.5\text{ }\mu\text{m}$ の粉末状とし、正極材料とした。

【0069】続いて、このリチウム・コバルト複合酸化物粉末95質量%と炭酸リチウム粉末5質量%とを混合し、この混合物94質量%と、導電剤であるケッチェンブラック3質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン3質量%とを混合して正極合剤を調製した。正極合剤を調製したのち、この正極合剤を溶剤であるN-メチル-2-ピロリドンに分散して正極合剤スラリーとし、厚み $20\text{ }\mu\text{m}$ の帯状アルミニウム箔よりなる正極集電体21aの両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して正極合剤層21bを形成し、厚み $174\text{ }\mu\text{m}$ の正極21を作製した。そののち、正極集電体21aの一端にアルミニウム製の正極リード25を取り付けた。

【0070】また、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として粒状人造黒鉛粉末を用意し、この粒状人造黒鉛粉末90質量%と、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10質量%とを混合して負極合剤を調整した。その際、粒状人造黒鉛粉末の比表面積は、実施例1～8で表1に示したように変化させた。次いで、この負極合剤を溶媒であるN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状としたのち、厚み $15\text{ }\mu\text{m}$ の帯状銅箔よりなる負極集電体22aの両面に均一に塗布して乾燥させ、ロールプレス機で圧縮成型して負極合剤層22bを形成し、厚み $130\text{ }\mu\text{m}$ の負極22を作製した。その後、負極集電体22aの一端にニッケル製の負極リード26を取り付けた。

【0071】

【表1】

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Li金属の 析出	定格エネルギー密度 (Wh/l)	エネルギー密度 劣化率 (%)
実施例 1	0.67	有り	443	4.05
実施例 2	0.71	有り	456	4.11
実施例 3	0.77	有り	442	4.15
実施例 4	2.14	有り	431	5.28
実施例 5	2.68	有り	428	5.45
実施例 6	3.81	有り	420	6.12
実施例 7	3.95	有り	420	6.57
実施例 8	4.56	有り	416	6.89
比較例 1	5.23	有り	394	11.8

【0072】正極21および負極22をそれぞれ作製したのち、厚み25 $\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン延伸フィルムよりなるセパレータ23を用意し、負極22、セパレータ23、正極21、セパレータ23の順に積層してこの積層体を渦巻状に多数回巻回し、外径12.5mmの巻回電極体20を作製した。

【0073】巻回電極体20を作製したのち、巻回電極体20を一对の絶縁板12、13で挟み、負極リード26を電池缶11に溶接すると共に、正極リード25を安全弁機構15に溶接して、巻回電極体20をニッケルめっきした鉄製の電池缶11の内部に収納した。そののち、電池缶11の内部に電解液を減圧方式により注入した。電解液には、ビニレンカーボネート5質量%と、エチレンカーボネート35質量%と、ジメチルカーボネート50質量%と、エチルメチルカーボネート10質量%とを混合した溶媒に、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を溶媒に対して1.5mol/kgの含有量で溶解させたものを用いた。電解液の注入量は3.0gとした。

【0074】電池缶11の内部に電解液を注入したのち、表面にアスファルトを塗布したガスケット17を介して電池蓋14を電池缶11にかしめることにより、実施例1～8について直径14mm、高さ65mmのジェリーロール型二次電池を得た。

\*【0075】得られた実施例1～8の二次電池について、充放電試験を行い、電池の定格エネルギー密度および保存後のエネルギー密度劣化率を求めた。その際、充電は、400mAの定電流で電池電圧が4.2Vに達するまで行ったのち、4.2Vの定電圧で充電時間の総計が4時間に達するまで行った。充電終了直前の正極21と負極22との間の電圧は4.2V、電流値は5mA以下であった。一方、放電は、400mAの定電流で電池電圧が2.75Vに達するまで行った。ちなみに、ここに示した条件で充放電を行えば、完全充電状態および完全放電状態となる。

【0076】なお、定格エネルギー密度は、2サイクル目の放電容量とその平均電圧および電池の体積から求めた。保存後のエネルギー密度劣化率は、所定の条件で充電状態の電池を保存した後に得られるエネルギー密度より求めた。具体的には、1サイクル目の充電で充放電操作を一旦停止し、45℃の温度下において1週間保存したのち、室温下において充放電操作を再開する。こうして得られた2サイクル目のエネルギー密度と定格エネルギー密度とにより、数1を用いて算出した。得られた結果を表1に示す。

【0077】

\*40 【数1】

$$\text{エネルギー密度劣化率} = \left(1 - \frac{\text{保存後のエネルギー密度}}{\text{定格エネルギー密度}}\right) \times 100$$

【0078】また、実施例1～8の二次電池について、上述した条件で1サイクル充放電を行ったのち再度完全充電させたものを解体し、目視および<sup>7</sup>Li核磁気共鳴分光法により、負極合剤層22bにリチウム金属が析出しているか否かを調べた。更に、上述した条件で2サイクル充放電を行い、完全放電させたものを解体し、同様にして、負極合剤層22bにリチウム金属が析出してい

るか否かを調べた。それらの結果も表1に示す。

【0079】実施例1～8に対する比較例1として、比表面積が5.23 $\text{m}^2/\text{g}$ である粒状人造黒鉛を用いたことを除き、他は実施例1～8と同様にして二次電池を作製した。比較例1の二次電池についても、実施例1～8と同様にして、充放電試験を行い、電池の定格エネルギー密度、保存後のエネルギー密度劣化率および完全充

電状態と完全放電状態とにおけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表1に示す。

【0080】表1に示したように、実施例1～8でも比較例1でも、完全充電状態において負極合剤層22bに白銀色の析出物が見られ、 $^7\text{Li}$ 核磁気共鳴分光法によりリチウム金属に帰属するピークが得られた。すなわち、リチウム金属の析出が認められた。また、完全充電状態では、 $^7\text{Li}$ 核磁気共鳴分光法により、リチウムイオンに帰属するピークも得られ、負極合剤層22bにおいて黒鉛の層間にリチウムイオンが吸蔵されていることが認められた。一方、完全放電状態では、負極合剤層22bは黒色で白銀色の析出物は見られず、 $^7\text{Li}$ 核磁気共鳴分光法によっても、リチウム金属に帰属するピークは見られなかった。また、リチウムイオンに帰属するピークはわずかに認められる程度であった。すなわち、負極22の容量は、リチウム金属の析出・溶解による容量成分とリチウムの吸蔵・離脱による容量成分との和により表されることが確認された。

【0081】また、表1から分かるように、比表面積が $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下の粒状人造黒鉛を用いた実施例1～8によれば、比表面積が $5.0\text{m}^2/\text{g}$ より大きい粒状\*

\*人造黒鉛を用いた比較例1に比べて、高い定格エネルギー密度が得られ、保存後のエネルギー密度劣化率は小さかった。すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料の比表面積を $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすれば、定格エネルギー密度を向上させることができると共に、保存後におけるエネルギー密度の劣化を有効に抑制できることが分かった。

【0082】（実施例9～11）リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として難黒鉛化性炭素を用い、それらの比表面積を表2に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池を作製した。また、実施例9～11に対する比較例2として、比表面積が $5.31\text{m}^2/\text{g}$ である難黒鉛化性炭素を用いたことを除き、他は実施例9～11と同様にして二次電池を作製した。実施例9～11および比較例2についても、実施例1と同様にして、充放電試験を行い、電池の定格エネルギー密度、保存後のエネルギー密度劣化率および完全充電状態と完全放電状態とにおけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表2に示す。

【0083】

【表2】

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Li金属の 析出	定格エネルギー密度 ( $\text{Wh/l}$ )	エネルギー密度 劣化率 (%)
実施例 9	0.71	有り	427	4.11
実施例 10	2.8	有り	408	5.64
実施例 11	4.81	有り	406	6.92
比較例 2	5.31	有り	380	12.1

【0084】表2から分かるように、実施例9～11によれば、実施例1～8と同様に、比較例よりも定格エネルギー密度について高い値が得られ、保存後のエネルギー密度劣化率も小さかった。すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として用いる炭素材料の種類によらず、その比表面積を $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 以下とすれば、定格エネルギー密度を向上させることができると共に、保存後におけるエネルギー密度の劣化を有効に抑制できることが分かった。

【0085】（実施例12～14）リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料として、人造黒鉛80質量%とアルミニウム20質量%とを混合したものを、それらの比

表面積を表3に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池を作製した。また、実施例12～14に対する比較例3として、比表面積が $5.25\text{m}^2/\text{g}$ である負極材料を用いたことを除き、他は実施例12～14と同様にして二次電池を作製した。実施例12～14および比較例3についても、実施例1と同様にして、充放電試験を行い、電池の定格エネルギー密度、保存後のエネルギー密度劣化率および完全充電状態と完全放電状態とにおけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表3に示す。

【0086】

【表3】

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Li金属の 析出	定格エネルギー密度 (Wh/l)	エネルギー密度 劣化率 (%)
実施例 12	0.51	有り	415	4.08
実施例 13	2.41	有り	411	5.79
実施例 14	4.23	有り	404	6.74
比較例 3	5.25	有り	378	11.1

【0087】表3から分かるように、実施例12～14によれば、実施例1～8と同様に、比較例よりも定格エネルギー密度について高い値が得られ、保存後のエネルギー密度劣化率も小さかった。すなわち、リチウムを吸蔵・離脱可能な負極材料としてリチウムと合金あるいは化合物を形成可能な金属、半導体、これらの合金あるいは化合物を用いた場合においても、その比表面積を5.0  $\text{m}^2/\text{g}$  以下とすれば、定格エネルギー密度を向上させることができると共に、保存後におけるエネルギー密度の劣化を有効に抑制できることが分かった。

【0088】（実施例15～17）電解質として電解液に代えてゲル状電解質を用い、粒状人造黒鉛の比表面積を表4に示したように変化させたことを除き、他は実施例1と同様にして二次電池を作製した。ゲル状電解質には、ポリフッ化ビニリデン9.5質量%とポリヘキサフロ＊

\*ロプロピレン5質量%との共重合体をホスト高分子化合物とし、これに電解液を複合化したものを用いた。電解液には、エチレンカーボネート4.8質量%と、プロピレンカーボネート4.8質量%と、ビニレンカーボネート4.8質量%とを混合した非水溶媒に、電解質塩としてLiPF<sub>6</sub>を1.5  $\text{mol/kg}$ の含有量で溶解させたものを用いた。ホスト高分子化合物と電解液との混合比率は、ホスト高分子化合物8質量%、電解液9.2質量%とした。なお、本実施例では、ゲル状電解質を正極2.1および負極2.2の両面にコーティング装置により5  $\mu\text{m}$ の厚さで塗布したのち、実施例1と同様にして、負極2.2、セパレータ2.3、正極2.1、セパレータ2.3の順に積層して巻回した。

【0089】

【表4】

	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Li金属の 析出	定格エネルギー密度 (Wh/l)	エネルギー密度 劣化率 (%)
実施例 15	0.67	有り	442	4.06
実施例 16	2.68	有り	428	5.47
実施例 17	4.56	有り	416	6.9
比較例 4	5.23	有り	394	11.9

【0090】また、実施例15～17に対する比較例4として、比表面積が5.23  $\text{m}^2/\text{g}$ の粒状人造黒鉛を用いたことを除き、他は実施例15～17と同様にして二次電池を作製した。実施例15～17および比較例4についても、実施例1と同様にして、充放電試験を行い、電池の定格エネルギー密度、保存後のエネルギー密度劣化率および完全充電状態と完全放電状態におけるリチウム金属の析出の有無を調べた。得られた結果を表4に示す。

【0091】表4から分かるように、実施例15～17によれば、実施例1～8と同様に、比較例よりも定格エネルギー密度について高い値が得られ、保存後のエネルギー密度劣化率も小さかった。すなわち、電解液に代えてゲル状電解質を用いた二次電池においても同様の効果が得られることが分かった。

【0092】以上、実施の形態および実施例を挙げて本発明を説明したが、本発明は上記実施の形態および実施例に限定されるものではなく、種々変形可能である。例えば、上記実施の形態および実施例においては、軽金属としてリチウムを用いる場合について説明したが、ナトリウム(Na)あるいはカリウム(K)などの他のアルカリ金属、またはマグネシウム(Mg)あるいはカルシウム(Ca)などのアルカリ土類金属、またはアルミニウム(Al)などの他の軽金属、またはリチウムあるいはこれらの合金を用いる場合についても、本発明を適用することができ、同様の効果を得ることができる。その際、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料、正極材料、非水溶媒、あるいは電解質塩などは、その軽金属に応じて選択される。但し、軽金属としてリチウムまたはリチウムを含む合金を用いるようにすれば、

現在実用化されているリチウムイオン二次電池との電圧互換性が高いので好ましい。なお、軽金属としてリチウムを含む合金を用いる場合には、電解質中にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよく、また、負極にリチウムと合金を形成可能な物質が存在し、析出の際に合金を形成してもよい。

【0093】また、上記実施の形態および実施例においては、電解液または固体状の電解質の1種であるゲル状の電解質を用いる場合について説明したが、他の電解質を用いるようにしてもよい。他の電解質としては、例えば、イオン伝導性を有する高分子化合物に電解質塩を分散させた有機固体電解質、イオン伝導性セラミックス、イオン伝導性ガラスあるいはイオン性結晶などよりなる無機固体電解質、またはこれらの無機固体電解質と電解液とを混合したもの、またはこれらの無機固体電解質とゲル状の電解質あるいは有機固体電解質とを混合したものが挙げられる。

【0094】更に、上記実施の形態および実施例においては、巻回構造を有する円筒型の二次電池について説明したが、本発明は、巻回構造を有する楕円型あるいは多角形型の二次電池、または正極および負極を折り畳んだりあるいは積み重ねた構造を有する二次電池についても同様に適用することができる。加えて、いわゆるコイン型、ボタン型あるいはカード型など二次電池についても適用することができる。また、二次電池に限らず、一次

電池についても適用することができる。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように請求項1ないし請求項7のいずれか1に記載の負極、または請求項8ないし請求項14のいずれか1に記載の電池によれば、軽金属を吸蔵および離脱することが可能な負極材料の比表面積を $5.0\text{ m}^2/\text{g}$ 以下とするようにしたので、エネルギー密度の急激な劣化を抑制することができる。よって、より高いエネルギー密度を得ることができると共に、保存後のエネルギー密度劣化率を小さくすることができる。

【図面の簡単な説明】

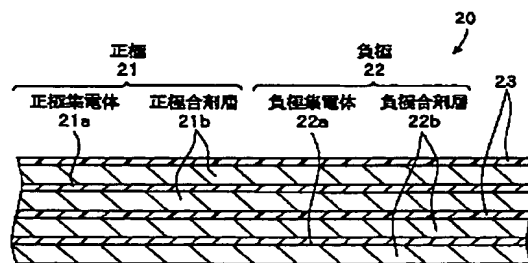
【図1】本発明の一実施の形態に係る二次電池の構成を表す断面図である。

【図2】図1に示した二次電池における巻回電極体の一部を拡大して表す断面図である。

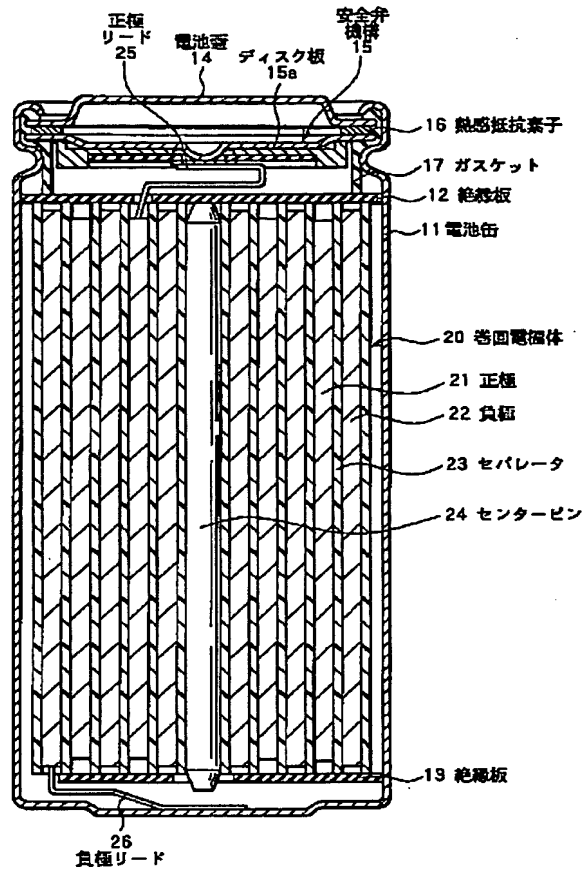
【符号の説明】

11…電池缶、12, 13…絶縁板、14…電池蓋、15…安全弁機構、15a…ディスク板、16…熱感抵抗素子、17…ガスケット、20…巻回電極体、21…正極、21a…正極集電体、21b…正極合剤層、22…負極、22a…負極集電体、22b…負極合剤層、23…セパレータ、24…センターピン、25…正極リード、26…負極リード

【図2】



【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 足立 百恵  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内  
(72)発明者 藤田 茂  
東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ  
一株式会社内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AK03 AL01 AL02  
AL06 AL07 AL08 AL11 AL12  
AL16 AL18 AM03 AM05 AM07  
AM16 BJ14 BJ27 DJ02 DJ04  
DJ05 DJ07 DJ08 DJ16 EJ01  
EJ04 EJ12 HJ07 HJ19  
5H050 AA08 AA09 BA07 BA18 CA08  
CA09 CB01 CB02 CB07 CB08  
CB11 CB12 CB22 CB29 EA10  
EA24 HA07 HA19